

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-004209

(43)Date of publication of application : 08.01.1992

(51)Int.Cl. C08F220/30  
C08F 2/44

(21)Application number : 02-104677

(71)Applicant : SOGO SHIKA IRYO  
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 20.04.1990

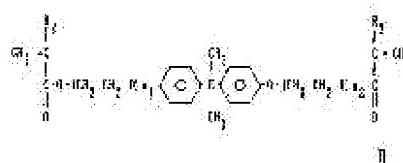
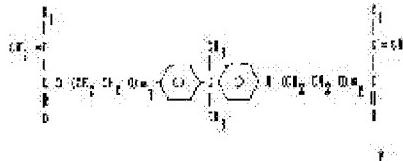
(72)Inventor : MASUHARA HIDEKAZU  
KOMIYA SHIGEO  
SAWAMOTO TAKEYUKI

## (54) PHOTO-SETTING RESIN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a photo-setting resin, composed of a monomer composition liquid prepared by blending respective specific two kinds of monomers in a specific proportion and a photopolymerization initiator, capable of providing cured products excellent in toughness and strength and suitable for orthodontic brackets, miniature gears, lenses, etc.

**CONSTITUTION:** A photo-setting resin is obtained by blending a bisphenol A di(meth)acrylate, expressed by formula I ( $R_1$  is H or CH<sub>3</sub>;  $m_1$  and  $m_2$  are  $0 \leq m_1 + m_2 \leq 4$ ) and having  $\leq 4$  number of added mol of ethylene oxide with a bisphenol A di(meth)acrylate, expressed by formula II ( $R_2$  is H or CH<sub>3</sub>;  $n_1$  and  $n_2$  are  $5 \leq n_1 + n_2 \leq 12$ ) and having 5-12 number of mol of added ethylene oxides at (97:3)-(50:50), preferably (95:5)-(70:30) weight ratio, adding and blending a photopolymerization initiator (e.g. benzoin ethers) in an amount of preferably 0.01-10wt.% based on the weight of the monomer component with the resultant monomer composition liquid.



## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-4209

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>C 08 F 220/30  
2/44

識別記号

MMV  
MCQ

府内整理番号

7242-4 J  
8215-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)1月8日

審査請求 有 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 光硬化性樹脂

⑮ 特願 平2-104677

⑯ 出願 平2(1990)4月20日

⑰ 発明者 増原英一 東京都文京区本駒込2-5-10

⑰ 発明者 小宮重夫 埼玉県浦和市南浦和3-7-10

⑰ 発明者 澤本健之 東京都杉並区上荻3-2-11

⑰ 出願人 株式会社総合歯科医療 東京都千代田区神田駿河台2丁目1番47号  
研究所

⑰ 代理人 弁理士 川口義雄 外2名

## 明細書

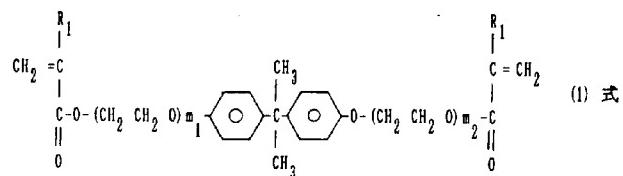
(但し、式中 R<sub>2</sub> は H または C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 、 5 ≤ n ≤ 12 である。)

## 1. 発明の名称

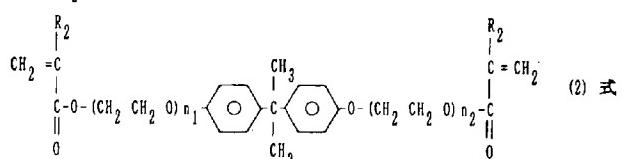
光硬化性樹脂

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記(1)式で示される化合物と下記(2)式で示される化合物とを重量比で97:3ないし50:50の範囲で含有するモノマー組成液及び光重合開始剤を含むことを特徴とする光硬化性樹脂。



(但し、式中 R<sub>1</sub> は H または C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 、 0 ≤ m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> ≤ 4 である。)



(2) モノマー組成液に対して単官能性の(メタ)アクリレートが重量比で90:10ないし40:60の範

囲で更に含まれていることを特徴とする請求項1記載の光硬化性樹脂。

(3) 平均粒径0.02~1μmの二酸化チタン、二酸化シリコニウム又はアルミナから選択された充填剤を0.001~1重量%含むことを特徴とする請求項1又は2記載の光硬化性樹脂。

## 3. 発明の詳細な説明

&lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は光重合により硬化する樹脂に関するものであり、更に詳しくは樹脂成形品の製造用材料として用いたときに、強度とともに韌性にも優れた硬化物が得られる光硬化性樹脂に関するものである。

## &lt;従来の技術&gt;

従来、光硬化性樹脂は、1,6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロベンタニルジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロキシメチル)イソシアヌレート、ウレタン変性ジ(メタ)アクリレート、エポキシ変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの多官能性モノマーに必要に応じてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ジシクロベンタニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルビロリドンなどの単官能性モノマーを添加したモノマー組成物に少量の光重合開始剤を添加したものが用いられてきた。

また、上記光硬化性樹脂に染料や顔料を添加して着色したり、有機又は無機充填剤を添加して硬

さらに、光硬化性樹脂の上述のような長所を生かして更にその用途を広げようという要望が高まってきており、例えば公開特許公報昭58-179212号には、樹脂成形品を製造する材料に適用したものが開示されている。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

しかしながら、これら従来の光硬化性樹脂を樹脂成形品に適用した場合に、得られた成形品の表面硬度や、引張り及び圧縮強度などの性質は優れているものの、一般に硬くて脆い成形物となるため、成形品に些細な傷が入っただけで欠けてしまうという欠点を有していた。

一例を挙げれば、前述のジシクロベンタニルジアクリレートをモノマー成分とする光硬化性樹脂をハードコート剤などに適用した場合には優れた表面硬度を有するコーティング膜を与えるが、一方、型枠を用いて肉厚を2~3ミリ程度の板状成

化物の色調や力学的性質などを調整したものも使用されている。

この様な光硬化性樹脂は、紫外線などの光を照射することにより数秒から数分程度の短時間のうちに所望の硬化物を得ることが出来、多く場合、1液性であって取扱いも極めて容易であり、更に、硬化する厚みが通常数mmから数百mmの範囲であるという特徴を有しているため、塗料や印刷用インキ、接着剤などに広く用いられてきている。

また、近年では歯科用の材料として、可視光で硬化する光硬化性樹脂が登場してきている。この歯科用の光硬化性樹脂は、硬化させる際に可視光を用いるため、肉厚が5~6mmにおよぶ厚いものや充填材が混入した不透明なものであっても比較的容易に硬化物が得られる、という特長を有しており、従って、窩洞の充填用レンジや補綴物前装用の硬質レンジなどに有利に適用されてきている。

成形品を製造した場合には多少の変形を与えただけで容易に破損してしまう脆い成形物しか得ることが出来ない。

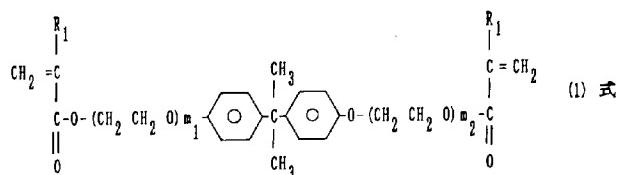
従来の光硬化性樹脂のこのような欠点は硬化物に曲げ試験や引張り試験を行なった場合の破壊歪が極めて小さいことから生じている。

従来の光硬化性樹脂のこのような脆弱さを解消するためには、硬化物の破壊歪を大きくすれば良いのであるが、一方、この目的の為に光硬化性樹脂を構成するモノマーとして単純に柔軟な性質を有するものを用いると、破壊歪は増大するものの力学強度が急激に失われてしまうという別の問題を生じてしまうため、所望の力学特性を十分に満足するものを得ることができなかった。

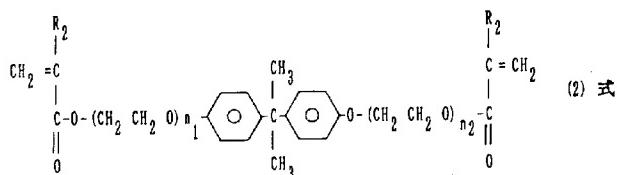
すなわち、従来の光硬化性樹脂は脆弱であり韌性に乏しく、強韌な樹脂成形品を成形する材料として不適当であった。

&lt;課題を解決するための手段&gt;

本発明者等はかかる従来の問題を解決する為観察研究した結果、下記(1)式で示される化合物と下記(2)式で示される化合物とを重量比で97:3ないし50:50の範囲で含有するモノマー組成液に光重合開始剤を添加することにより強韌な光硬化性樹脂を得ることに成功した。



(但し、式中  $\text{R}_1$  は H または  $\text{CH}_3$ 、 $0 \leq m_1 + m_2 \leq 4$  である。)



加モル数が 5 から 12 の範囲にあるビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートは硬化物の破壊歪を増大させる成分である。

本発明においては前記 2 つのモノマー成分が重量比で 97:3 - 50:50 の範囲、好ましくは 95:5 - 70:30 の範囲であることが重要である。第 1 成分が前記範囲よりも増大した場合には硬化物の強度は大きいものの破壊歪が小さくなり脆弱となり、また第 2 成分が前記範囲よりも増大した場合には硬化物の破壊歪は増大するものの強度が著しく低下してしまい所望の強度が得られなくなる。

即ち、本発明の特徴点は、前記 2 成分のモノマーを本発明で開示した重量比範囲内で使用することによって、強度と破壊歪の両者をともに大きくすることができることにある。

従って、本発明の 2 成分のモノマーのエチレンオキサイドの付加モル数が本発明の範囲外である

(但し、式中  $\text{R}_2$  は H または  $\text{CH}_3$ 、 $5 \leq n_1 + n_2 \leq 12$  である。)

即ち、本発明に用いるモノマー組成液は光硬化性樹脂を構成するモノマー成分について、エチレンオキサイド付加モル数が 4 以下であるビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートを第 1 成分として、また、エチレンオキサイド付加モル数が 5 から 12 の範囲にあるビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートとを第 2 成分とすることを特徴としている。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の光硬化性樹脂を構成するモノマー成分の第 1 成分であるエチレンオキサイド付加モル数が 4 以下であるビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートは硬化物の引張強度や曲げ強度などの強度を発現する成分である。また、モノマー成分の第 2 成分として用いられるエチレンオキサイド付

と硬化した光硬化性樹脂の強度が低下したり、破壊歪が小さくなったりして韌性に乏しい硬化物となってしまい好ましくない。

なお、本発明で用いられる第 1 成分のモノマーはエチレンオキサイド付加モル数が 4 以下であるビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートであれば、例えばエチレンオキサイド付加モル数が 0 のものと 4 のものとを組合せて用ることも可能であり、更に第 2 成分についても同様である。

本発明において用いられる光重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、アセトフェノン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの通常の紫外線重合用の光重合開始剤を挙げることができる他、ベンジル、カシファーキノン、カンファーキノン誘導体、チオピリリウム塩などの可視光領域に感度を有する光重合開始剤を挙げることが

できる。

光重合開始剤の添加量は通常モノマー成分の重量に対して0.01～10%の範囲にあることが望ましいが、特に比較的肉厚の厚い成形品を製造する場合には0.05～1%の範囲にあることが望ましい。

更に、本発明においては、硬化速度を更に向上去させる目的で、光重合開始剤に加えて第3級アミンや有機過酸化物を反応助剤として添加してもよく、また光硬化性樹脂の保存安定性を向上する目的でハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの熱重合禁止剤を添加することもできる。

また、本発明においては、更に光硬化性樹脂の特性を改良する目的で、前記第1成分と第2成分の構成からなるモノマー成分に対して更に单官能性(メタ)アクリレートを重量比で90:10ないし40:60の範囲、好ましくは80:20～60:40の範

本発明に用いられる無機質の充填剤としては通常用いられる二酸化ケイ素、二酸化チタン、硝子粉などが挙げられる。

特に、本発明の光硬化性樹脂を歯牙の色に類似した歯科用の材料に適用する場合においては、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、アルミナなどの屈折率の高い充填剤を極く少量用いることが、本発明の特徴である強韌性を充分發揮するために好ましい。即ち、このような屈折率の高い充填剤を用いることにより、極く少量の添加量であっても、充分に歯牙の色調に類似した乳白色かつ半透明の樹脂を得ることができ、同時に、添加量が少ない為樹脂が脆くならないため、本発明の光硬化性樹脂の有する強韌性が損なわれることがない。

二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、アルミナなどの屈折率の高い充填剤の添加量は0.001～1重量%の範囲にすることが好ましく、特に好まし

くに添加することも好ましい。

上記第3成分の例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

特に第3成分としてメチルメタクリレート、エチルメタクリレートを用いた場合には、本発明の光硬化性樹脂の強韌性を更に増大することが出来る。

なお、本発明においては目的に応じて従来の光硬化性樹脂に通常用いられているように、無機質又は有機質の充填剤、染料及び顔料などの着色剤を添加することもできる。

くは0.01～0.1重量%の範囲に調製される。

またこれらの屈折率の高い充填剤の平均粒径は通常0.02～1μmの範囲が好ましく、特に0.05～0.5μmの範囲が好ましい。平均粒径を前記範囲とすることにより添加量が少なくとも所望の色調を有する樹脂を得ることができ、また樹脂の強韌性が損なわれることがない。

即ち、これらの屈折率の高い充填剤を前記範囲の添加量、前記範囲の平均粒径で本発明の光硬化性樹脂に添加することにより、本発明の特徴である強韌性を有するとともに歯牙の色調に類似した審美性を有する樹脂とすることができる。

次に本発明の光硬化性樹脂を硬化する方法について説明する。

本発明の光硬化性樹脂を硬化する場合には、通常使用される紫外線光源である高圧水銀灯や超高压水銀灯を用いることができるが、特に肉厚の厚

い成形物を硬化する場合には光重合開始剤を可視光に感度を有するものを用いて光硬化性樹脂を調製し、キセノンランプ、ハロゲンランプなどの可視光を発生する光源を用いることが好ましい。

また、照射する光放射強度は  $1 - 50\text{mW}/\text{cm}^2$  の範囲にすることが好ましく、更に好ましくは  $10 - 30\text{mW}/\text{cm}^2$  の範囲にするのがよい。照射時間は通常1秒以上30分程度が選ばれるが、実用的には30秒から20分程度の範囲が好ましい。

本発明の光硬化性樹脂を用いて樹脂成形品を製造する場合には、通常成形用の型枠に光硬化性樹脂を充填してから光を照射して硬化させ、硬化終了後型枠から硬化物を取り出す方法を用いる。なお、ここで用いられる成形用の型枠は当然のことながら、硬化しようとする成形品に光がさえぎられることなく照射できるようなものでなくてはならない。このような型枠の例としては、少なくと

ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン34重量部を秤量し、更に重合開始剤として  $\alpha$ -カンファーキノンを0.5重量部、過酸化ジベンゾイル0.75重量部を添加して充分攪拌し本発明の光硬化性樹脂を調製した。

次に、この樹脂原液を内径4.6mm、長さ70mmのポリプロピレン製のチューブに気泡がはいらないようにして充填・密封した後、市販の可視光照射器(モリタ東京製作所製α-ライト)を用いて20分間可視光を照射し重合した。

可視光照射終了後、硬化した樹脂組成物をチューブより取りだした。こうして得られた樹脂組成物は硬質透明であった。

続いてこの樹脂組成物の両端を切断して曲げ試験用の長さ40mmの丸棒状の試験片を作製し、インストロン社製の万能試験機を用いて3点曲げ試験をおこなった。

も一部がガラスやポリ4-メチル1-ペンテン、透明性ポリプロピレンなどにより構成されたものを挙げることができる。

本発明の光硬化性樹脂の用途としては、強度と強靭性が要求される樹脂成形品に用いた場合にその特長が十分に發揮されるのであり、具体的には歯科矯正用プラケットや義歯床などの歯科用途やミニチュアギア、ブーリー、プラスチックネジなどの精密機械部品の用途に加えて、更に、光学用途としてレンズ材料、プリズムなどの成形用材料としても用いることができる。

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明する。

#### 実施例

##### 実施例1

褐色の硝子瓶に2,2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン66重量部と2,2'-

曲げ試験の試験条件は、スパン長20mm、クロスヘッドスピード0.5mm/分であった。

本実施例による樹脂組成物の曲げ強度は16.5kgf/cm<sup>2</sup>、曲げ破壊歪みは13%であり優れた強度を示した。また、曲げ破壊歪みエネルギーは48kgf·mmであり優れた強靭性を示した。

尚、曲げ破壊歪みエネルギーは曲げ試験の際に得られる応力-歪み曲線が、歪み軸を取囲んだ面積として求めた。

##### 実施例2, 3, 4

表1の2, 3及び4に示すモノマー組成にて実施例1と同様にして本発明の光硬化性樹脂を調製したのち、可視光重合を行った。

こうして得られた樹脂組成物の曲げ試験の結果を表1中にあわせて示す。

実施例2, 3及び4とも良好な曲げ強度を有しており、また曲げ破壊歪みエネルギーも大きく、

優れた強靭性を有していた。

#### 比較例 1, 2

実施例 1 と同様の操作にて 2, 2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパンと 2, 2'-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパンの単独重合物を作製し、曲げ試験をおこなった。

2, 2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパンの単独重合物は曲げ強度は良好であったが曲げ歪みは 9% と小さく硬くてもろい性質を示し(表 1 中 R 1)、また 2, 2'-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパンの単独重合物は曲げ歪みは 54% と著しく大きいが曲げ強度が 1.9 kg f / mm<sup>2</sup> と極めて小さく非常に弱いものであった。

また、これら単独重合物の曲げ破壊歪みエネルギーは実施例 1 ~ 4 で得られた樹脂組成物の半分

また、応力 - 歪み曲線から求めた曲げ破壊歪みエネルギーも 18 kg f · mm と極めて小さく韌性に乏しいものであった。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様の操作により 2, 2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン 62 重量部、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン 18 重量部、メチルメタクリレート 20 重量部よりなるモノマー組成に重合開始剤として *d,l*-カンファーキノン 0.6 重量部、N,N-ジメチルパラトルイジン 0.6 重量部を添加した本発明の光硬化性樹脂を調製したのち、実施例 1 と同様に可視光重合を行った。

こうして得られた樹脂組成物は実施例 1 ~ 4 と同様硬質透明であった。また、曲げ試験を行ったところ、曲げ強度 19.3 kg f / mm<sup>2</sup>、曲げ破壊歪み 16% であり優れた強度を有していた。

以下であり、韌性に乏しいものであった。

#### 比較例 3

実施例 1 で用いたモノマーの組成比を表 1 中の R 3 に示すように本発明で開示した範囲とは異なる範囲として樹脂組成物を調製した。

本例で得られた樹脂組成物は透明ではあるがやや柔軟であり、曲げ試験を行ったところ曲げ強度は 13.2 kg f / mm<sup>2</sup> と小さく、また曲げ破壊歪みエネルギーも 36 kg f · mm と低いものであった。

#### 比較例 4

モノマーに 2, 2'-ビス(4-アクリロキシエトキシシクロヘキシル)プロパンを用いた以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を調製した。

得られた樹脂組成物は極めて柔軟であり曲げ破壊歪みは 17% と大きく実施例 2, 3 と匹敵するものであったが、曲げ強度は 5.0 kg f / mm<sup>2</sup> と小さく十分な強度が得られなかった。

さらに、実施例 1 と同様に曲げ破壊歪みエネルギーを求めるところ 74 kg f · mm と極めて大きな値を有しており、優れた強靭性を有していた。

#### 実施例 6 ~ 10

実施例 5 と同様に表 2 に示すモノマー組成により本発明の光硬化性樹脂組成物の原液を調製し、実施例 5 と同様の重合開始剤を添加して可視光重合を行って、樹脂組成物を得た。

こうして得られた樹脂組成物の曲げ試験結果を表 2 中にあわせて示した。いずれの樹脂組成物も優れた曲げ強度と適度な曲げ破壊歪みを示し、曲げ破壊歪みエネルギーも極めて大きく優れた強靭性を有していた。

#### 比較例 5

2, 2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン 80 重量部、メチルメタクリレート 20 重量部よりなるモノマー組成に実施例 5 と同様に

重合開始剤を添加して樹脂組成物の原液を調製した。

実施例1と同様の方法で可視光重合を行って樹脂組成物を調製し曲げ試験を行ったところ、曲げ強度は $18.0 \text{ kg f/mm}^2$ を示し良好であったが、曲げ破壊歪みが10%と小さく、硬くもろい性質を示した。また、曲げ破壊歪みエネルギーを求めたところ $40 \text{ kg f} \cdot \text{mm}$ であって対応する実施例5~10で得られた値を大きく下回り、韌性に劣るものであった。

#### 実施例11

本実施例では本発明による光硬化性樹脂に無機質の充填剤を添加し、特に歯科用の樹脂として調製したものについて説明する。

2,2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン55重量部、2,2'-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン15重量

線透過率を有していた。

また、こうして得られた樹脂の曲げ試験を実施例1と同様に行ったところ、曲げ強度 $19.3 \text{ kg f/mm}^2$ 、曲げ破壊歪み18%、曲げ破壊歪みエネルギー $92 \text{ kg f} \cdot \text{mm}$ であり、強度と韌性の両者に優れていた。

#### 実施例12

実施例11と同様にして無機質の充填剤の添加量のみが実施例11と異なる光硬化性樹脂を調製した。こうして得られた硬化物の性質を表3に示した。

本実施例の硬化物は実施例11に比較して透明性が低く歯牙の象牙質に類似した色調を有しており、審美性に優れていた。実施例11と同様の方法で測定した光線透過率は49%であった。

また、本実施例の硬化物は表3に曲げ試験の結果を示すとおり優れた強韌性を有していた。

部、メチルメタクリレート30重量部よりなるモノマー組成に $\alpha,\beta$ -カンファーキノンを0.6重量部、過酸化ジベンゾイルを0.75重量部混合し、更に無機質の充填剤として平均粒径が0.26mmである二酸化チタンを0.02重量部添加して充分攪拌することにより歯科用の光硬化性樹脂を調製した。

次にこうして調製した光硬化性樹脂を実施例1と同様の方法で可視光を用いて重合した。硬化した樹脂は半透明の乳白色を有していることから歯牙のエナメル質に類似しており、審美性に優れていた。

硬化した樹脂の審美性を評価する目的で、青板硝子製のスライドガラスの間に厚みが0.5mmのテフロンのスペーサーを介して本実施例の光硬化性樹脂を充填し実施例1と同様の方法で硬化し、波長550nmにおける光線透過率を分光光度計を用いて測定した。その結果本実施例の樹脂は71%の光

#### 比較例6

本比較例では実施例11と同等の審美性を有する光硬化性樹脂を従来技術により調製した場合について説明する。

2,2'-(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン10重量部、メチルメタクリレート30重量部よりなるモノマー組成に実施例11と同様の光重合触媒を添加し更に、無機質の充填剤として通常の歯科用樹脂に広く用いられている平均粒径0.02mmの二酸化ケイ素を9重量部添加した、光硬化性樹脂を調製した。

このようにして調製した光硬化性樹脂を実施例11と同様に硬化したところ、実施例11とほぼ同様の審美性を有する硬化物が得られた。なお、実施例11と同様の方法で測定した光線透過率は72%であった。

しかしながら、この硬化物の曲げ試験を行った

ところ曲げ強度は $18.2 \text{ kg f/mm}^2$ であったが、曲げ破壊歪みが8%と小さく、曲げ破壊歪みエネルギーも $19 \text{ kg f} \cdot \text{mm}$ であって、実施例11に比較して著しく韌性に乏しいものであった。

#### 比較例 7

実施例12と同等の有する樹脂を調製する目的で、無機質の充填剤に比較例6で用いた平均粒径0.02mmの二酸化ケイ素を20重量部添加した以外は、実施例12と同様にして光硬化性樹脂を調製した。その結果を表3中に記載した。

このようにして調製した光硬化性樹脂を硬化したところ、光線透過率は52%であり審美性については比較例6と同等の硬化物を得られた。

しかしながらこうして得られた硬化物の曲げ試験を行ったところ、曲げ強度、曲げ破壊歪み、曲げ破壊歪みエネルギーとも実施例12に比較して著しく小さく、脆弱なものしか得られなかった。

#### <発明の効果>

以上説明したように、本発明に開示された光硬化性樹脂は、塗膜のごとく基盤に薄く塗布してはじめて力学的強度を維持するような従来の光硬化性樹脂が有する欠点が著しく改善されたものであり、そこから得られる硬化物単独でも充分な強韌性を有するものである。したがって本発明の光硬化性樹脂は樹脂成形品の製造にも充分用いることができるものである。

表 1

組成 (重量%)	曲げ強度 (kg f/mm <sup>2</sup> )	曲げ破壊歪み (%)	曲げ破壊歪み エネルギー (kg f · mm)
1 BPM1/BPM5 (66/34)	16.5	13	48
2 BPM2/BPM5 (80/20)	18.0	16	60
3 BPM1/BPM2/BPM3 (43/42/15)	17.0	16	64
4 BPM1/BPA6 (90/10)	18.5	14	58
R 1 BPM1 (100)	18.4	9	21
R 2 BPM5 (100)	1.9	54	17
R 3 BPM1/BPM5 (40/60)	13.2	16	36
R 4 CHM (100)	5.0	17	18

表 2

組成 (重量%)	曲げ強度 (kg f/mm <sup>2</sup> )	曲げ破壊歪み (%)	曲げ破壊歪み エネルギー (kg f · mm)
5 BPM1/BPM5/MMA (62/18/20)	19.3	16	74
6 BPM1/BPM5/MMA (47/23/30)	18.8	17	89
7 BPM1/BPM4/MMA (40/15/45)	19.0	14	62
8 BPM2/BPM5/MMA/EVA (54/16/25/5)	18.8	18	84
9 BPM1/BPA5/MMA/EVA (55/12/24/9)	22.3	18	102
10 BPM1/BPM6/MMA/BMA (60/10/24/6)	23.0	17	107
R 5 BPM1/MMA (80/20)	18.0	10	40

表 3

モノマー組成	充填剤	光線透過率	曲げ強度 (kg f / mm <sup>2</sup> )	曲げ破壊歪 (%)	曲げ破壊歪 エネルギー (kg f · mm)
	種類	添加量 (%)			
11 BPM1/BPM5/MMA (55/15/30)	TiO <sub>2</sub>	0.02	71	19.3	18
12 同上	TiO <sub>2</sub>	0.05	49	19.5	17
				90	
R 6 BPM1/MMA (70/30)	SiO <sub>2</sub>	9.0	72	18.2	8
R 7 BPM1/BPM2/MMA (55/15/30)	SiO <sub>2</sub>	20.0	52	11.0	3
				7	

## 記号の説明

BPM1	(1) 式において $m_1, m_2 = 1, R_1 = \text{CH}_3$
BPM2	$m_1, m_2 = 2, " "$
BPM3	(2) 式において $n_1, n_2 = 3, R_2 = \text{CH}_3$
BPM4	$n_1, n_2 = 4, " "$
BPM5	$n_1, n_2 = 5, " "$
BPM6	$n_1, n_2 = 6, " "$
BPA5	$n_1, n_2 = 5, R_2 = \text{H}$
BPA6	$n_1, n_2 = 6, " "$
MMA	メチルメタクリレート
EMA	エチルメタクリレート
CHM	2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシシクロヘキシル)プロパン
BMA	1-ブチルメタクリレート

出願人 横浜歯科総合研究所  
 代理人 有理江 川口義雄  
 代理人 有理江 中村至  
 代理人 有理江 船山武